

CLIPPEDIMAGE= JP363122780A  
PAT-NO: JP363122780A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63122780 A  
TITLE: REVERSIBLE TEMPERATURE INDICATING MATERIAL

PUBN-DATE: May 26, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YANO, KOZABURO  
TAKANO, TOSHIHIKO  
KOBAYASHI, YUKIKO  
HARADA, SHIGEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHARP CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61269174

APPL-DATE: November 12, 1986

INT-CL\_(IPC): C09K009/00; G01K011/12

US-CL-CURRENT: 116/207

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the inexpensive titled temperature indicating material having excellent stability, safety and heat resistance (600&deg;C), good distinction by the eye, changing hue with change in temperature, consisting of oxide polycrystal obtained by making Te into a solid solution in a specific compound.

CONSTITUTION: The aimed temperature indicating material consisting of oxide polycrystal obtained by making Te into a solid solution in compound shown by the formula  $Pb_2[Cr_{1-x}M_x]O_5$  (M is Mo, W or

S; x is 0.1&sim;0.9). The polycrystal is produced by blending one of lead compound, chromium compound, molybdenum compound and tungsten compound with a tellurium compound in the composition ratio of the above-mentioned formula and calcining at 450&sim;650&deg;C in air.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-122780

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>C 09 K 9/00  
G 01 K 11/12

識別記号

庁内整理番号

E-6755-4H  
Q-7269-2F

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 可逆性示温材

⑮ 特 願 昭61-269174

⑯ 出 願 昭61(1986)11月12日

⑰ 発 明 者 矢 野 光 三 郎 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑱ 発 明 者 高 野 俊 彦 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑲ 発 明 者 小 林 有 紀 子 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑳ 発 明 者 原 田 茂 夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

㉑ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

可逆性示温材

## 2. 特許請求の範囲

1.  $Pb_2(Cr_{1-x}M_x)O_8$  ( $M=Mn, W, S, X=0.1 \sim 0.9$ ) に  $T_0$  を固溶してなる酸化物多結晶体からなる可逆性示温材。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、温度変化により色相が変化する温度管理材の一種である可逆性示温材に関するものである。

(従来技術における問題点)

古くから示温性顔料の研究は行なわれ、既に種々の用途に実用化されているものもある。これら示温性顔料は有機化合物が主体であることから、市販されている可逆性示温材の耐熱限界温度は高いものでも250℃程度である。

一方、家庭内には暖房機器、調理機器、アイロン、風呂釜等比較的高温になり、安全性のため示

温性顔料の付加が望まれる機器が数多くあるが、このような機器への可逆性示温材料の適用例は皆無に等しい。これは上述した従来の可逆性示温材料をそのまま耐久商品である家電製品に適用しようとする耐熱性、耐久性などの面で充分な信頼性を得にくいためである。

以上の点に鑑み、これまでも無機化合物を用いた耐熱限界温度を高めようとする可逆性示温材の提案がなされてきた。それらは銀化合物や硫化合物、ヨウ化物の複合材料が主であるが、いずれも耐熱限界温度の飛躍的な向上が認められず、また安全性、寿命、コスト、毒性などの点で実用性に欠けるところがある。

(発明の目的)

本発明は、これらの広汎な用途を可能にするため、安全性および安全性に優れ、おおよそ650℃の耐熱性を有し、低コストで視認性の良い可逆性示温材を提供することを目的とする。

(実施例)

本発明は、サーモクロミック特性を示すことが

知られている  $Pb_2Cr_{1-x}MxO_5$  ( $M=Mo, W, S, X=0.1 \sim 0.9$ ) に、さらに視認性を高めるため、Te 元素を固溶させた化合物  $Pb_2(Cr_{1-x}Mx)_{1-y}Te_yO_5$  の多結晶体を使用する。その組成は Y 値を 0.1 から 0.9 の範囲としたものである。この組成比は特にサーモクロミック特性(温度による色変化)の定量的評価から選定したものである。このサーモクロミック特性の定量的評価については、可視域拡散反射分光分析装置を使用し、それぞれの試料について各温度での反射スペクトルを算出し、そのシフト幅から評価を行った。

本発明者が上述の実験により、Te 元素の含有量とサーモクロミック特性との関連を詳細に調べたところ、Te 元素の含有量が多い程室温での色調は橙色から黄色側へとシフトし、室温での色調を任意に選択し得ることを確認した。また Te 元素を含有させることにより、反射スペクトルのシフト幅を増大せしめる効果が認められ、これにより色変化の視認性(サーモクロミック特性)を向

上でき得ることがわかった。ただし Y 値を 1 とした時、すなわち  $Pb_2TeO_5$  とした時には、室温での色調が白色となり、加えてサーモクロミック特性も完全に消失していることを確認した。

以上より  $Pb_2(Cr_{1-x}Mx)_{1-y}Te_yO_5$  ( $M=Mo, W, S, X=0.1 \sim 0.9$ ) 系において Y 値は 0.1 から 0.9 の範囲が妥当であり、この範囲の組成の調整によって室温での色調を任意に選択でき、かつ色変化の視認性(サーモクロミック特性)を向上でき得ることがわかった。

次に上記多結晶体の製造法について述べる。該多結晶体は鉛化合物とクロム化合物およびモリブデン化合物、タングステン化合物、イオウ化合物のうちの一種とこれにテルル化合物を上述の組成比となるように混合し、空気中で  $450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$  の温度で焼成する。この際供する化合物は、酸化物または前述の温度範囲において、ほぼ完全に分解して酸化物となるものであればよい。一例を挙げると鉛では、硝酸鉛、炭酸鉛、水酸鉛、シュウ酸鉛もしくはこれらの化合物の

水和物といったものである。

該化合物の合成には焼結法を用いる。

この場合、焼成温度があまり低いと焼成時間が長くなり、また温度が高すぎると熔融してしまい粉砕の工程での困難を生じる。本発明者が行なった実験によると温度範囲は、 $450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$  が妥当である。

以下、具体的に実験した結果について説明を行なう。

いずれも試薬級の  $PbO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 、 $PbSO_4$  及び  $TeO_2$  を出発原料とし、 $Pb_2(Cr_{1-x}Mx)_{1-y}Te_yO_5$  を合成する。表 1 に代表的な試料における変色の色調を示す。それぞれ秤量した試料をよく混合した後、るつぼに入れ  $500^\circ\text{C}$  で約 12 時間保持した。試料が十分に冷えてから乳鉢で粉砕し、再びるつぼに入れ  $650^\circ\text{C}$  で約 30 時間加熱保持した。これを徐冷した後、再び乳鉢で微粉砕した。以上の製法を工程図にしたものを第 1 図に示す。

試料 番号	化 学 式	変色の色調
		室温 $\sim 80^\circ\text{C}$
1	$Pb_2(Cr_{0.3}Mo_{0.7})_{0.75}Te_{0.25}O_5$	橙色 $\rightarrow$ 淡赤橙
2	$Pb_2(Cr_{0.3}Mo_{0.7})_{0.50}Te_{0.50}O_5$	淡黄橙 $\rightarrow$ 濃黄橙
3	$Pb_2(Cr_{0.3}Mo_{0.7})_{0.25}Te_{0.75}O_5$	淡黄色 $\rightarrow$ 橙黄
4	$Pb_2(Cr_{0.3}S_{0.7})_{0.75}Te_{0.25}O_5$	橙色 $\rightarrow$ 淡赤橙
5	$Pb_2(Cr_{0.3}S_{0.7})_{0.50}Te_{0.50}O_5$	淡黄橙 $\rightarrow$ 濃黄橙
6	$Pb_2(Cr_{0.3}S_{0.7})_{0.25}Te_{0.75}O_5$	淡黄色 $\rightarrow$ 橙黄
7	$Pb_2(Cr_{0.5}W_{0.5})_{0.75}Te_{0.25}O_5$	濃橙 $\rightarrow$ 赤橙
8	$Pb_2(Cr_{0.5}W_{0.5})_{0.50}Te_{0.50}O_5$	黄橙 $\rightarrow$ 淡橙
9	$Pb_2(Cr_{0.5}W_{0.5})_{0.25}Te_{0.75}O_5$	淡橙黄 $\rightarrow$ 濃橙黄

表 1

表 1 の右欄に各試料の室温での色と  $80^\circ\text{C}$  での色を示した。これより本材料は、Te の含有量によって変色の色調に選択性を有していることがわかる。

さらに詳しく示温特性を調べるために、各試料

について室温(RT:25℃)、70℃、140℃、210℃、280℃の各温度での可視域拡散反射光分光分析を行った。代表的な例として $Pb_2(Cr_{0.5}Mo_{0.5})_{0.5}Te_{0.5}O_5$ (試料番号2)、 $Pb_2(Cr_{0.5}S_{0.5})_{0.5}Te_{0.5}O_5$ (試料番号5)、 $Pb_2(Cr_{0.5}W_{0.5})_{0.5}Te_{0.5}O_5$ (試料番号8)の3種の測定結果を第2図～第4図に示す。また色の比較を行うため各々のスペクトル値から光源D65、視野角2度のYxy表色系のx、y座標値を計算し、プロットして第5図に示した。

第2図～第4図より、いずれの試料も室温から280℃の範囲で、反射スペクトルが長波長側へシフトしていることがわかる。また第5図からはエレメント(Mo、W、S)の選択によって室温での色調、変色幅、及び彩度が異なっていることがわかる。

以上より、本材料は室温での色調、変色幅、彩度の点でこれらを任意に選択し、用途に応じた特性を供することができ得るよう改善されているこ

とが分かる。

また耐熱性を調べるため、示差熱天秤を用いて熱重量変化を測定した。温度は650℃まで上げた。測定試料は試料番号2、5、8を用いた。

結果として、当該温度では基本的に熱重量変化は見られなかった。

以上より、本材料は少なくとも650℃までは融解、もしくは分解することなく安定であると判断できる。

さらに耐候性の指標として耐紫外線性の試験のため試料番号2、5、8の粉体試料に、強度7mW/cm<sup>2</sup>、波長365nmの紫外光を空気中で180時間連続照射した。照射試料についてX線解析を行ったが分解生成物は見られなかった。また拡散反射光分光分析を行ったが退色は見られなかった。

以上より、本材料は紫外光下においても極めて安定性の高い材料であることを確認した。

以上、本実施例においては鉛、クロム、モリブデン、タングステン、テルルについては酸化物を、またイオウについては鉛の硫化物を出発原料とし

て供したが、いずれの元素についても金属、または水酸化物、炭酸化物、硝酸化物、シュウ酸化物、ハロゲン化物、もしくはこれらの化合物の水和物を供しても何ら支障ない。

#### (発明の効果)

本発明の可逆性示温材の利点を以下に示す。

#### (1)示温特性に関する事項

(I) $Pb_2Cr_{1-x}MxO_5$ ( $M=Mo、W、S、X=0.1\sim0.9$ )よりも優れた示温特性を示す。また室温での色調を任意に選択できる。

テルル元素の含有量が多くなればなるほど常温での色調は、橙色から淡黄色へと移る。従ってテルル元素の含有量によって、橙色から淡黄色の範囲で任意に室温での色調を選択することができる。

(II)変化が視認できる温度が70℃～80℃である。

(III)熱追従性がよく熱履歴を持たない。

#### (2)安定性、安全性に関する事項

(I)耐熱温度は約650℃である。これは現在実用化されている可逆性示温材料よりはるかに高い。

(II)紫外光下において退色しない。

(III)熱サイクルに十分な寿命を有する。

#### (3)製法に関する事項

(I)簡単な方法で合成でき、設備コストも小さくて済む。

(II)原料が比較的安価で低コストで製造できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

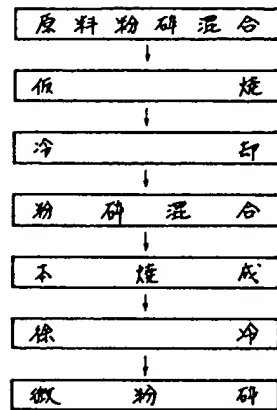
第1図は実施例における製法の工程図、

第2図は試料番号2の拡散反射光スペクトルの説明図、

第3図は試料番号5の拡散反射光スペクトルの説明図、

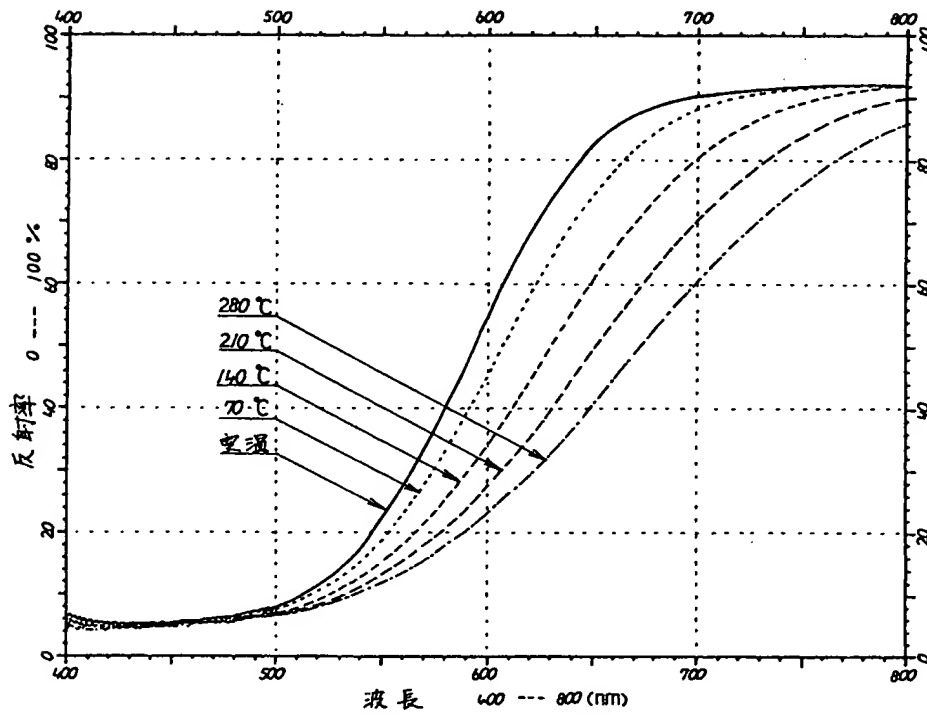
第4図は試料番号8の拡散反射光スペクトルの説明図、

第5図はYxy表色系での試料番号2、5、8の各温度(室温、70℃、140℃、210℃、280℃)における色度の説明図を示す。



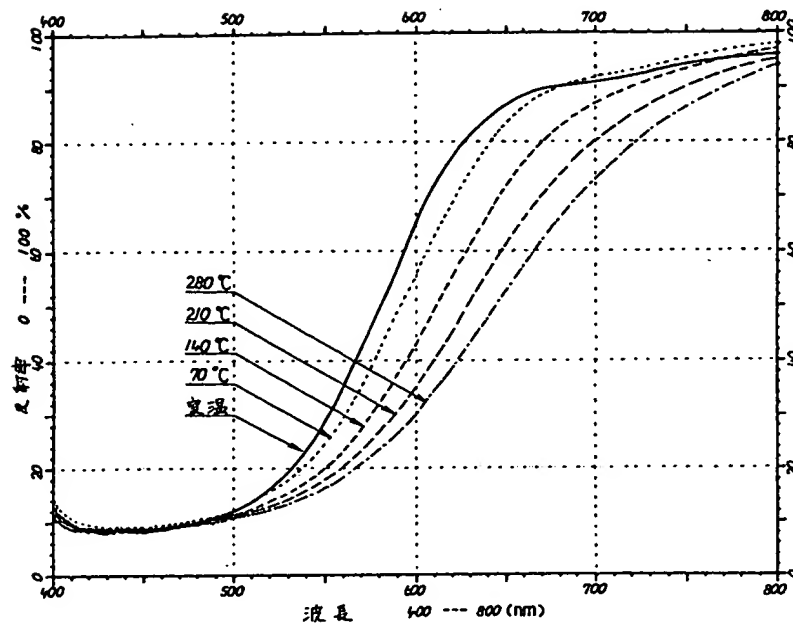
工程図

第1図



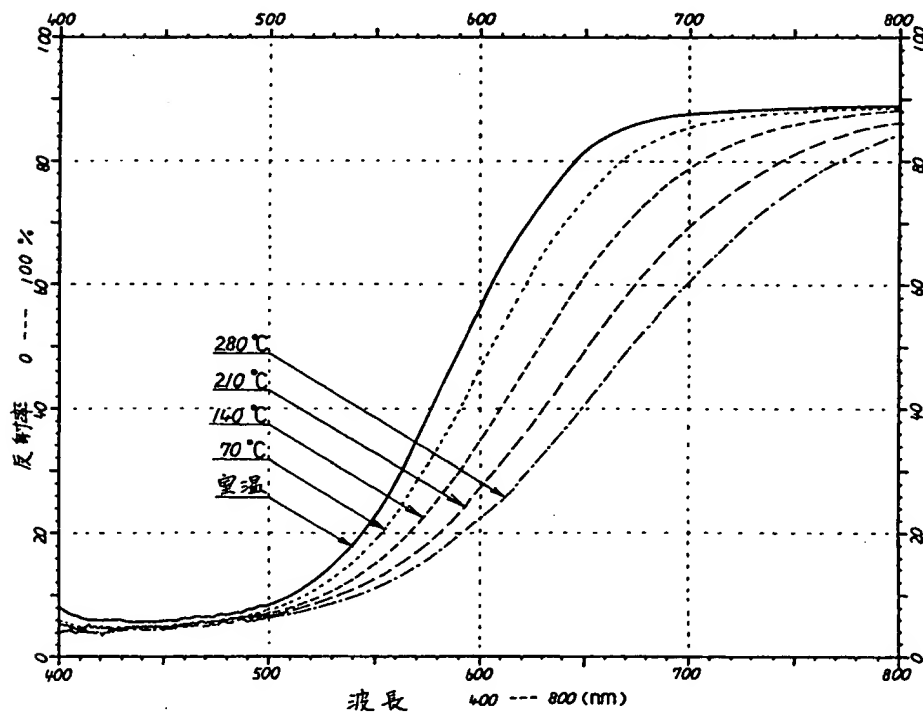
試料番号2の拡散反射光スペクトル

第2図



試料番号5の拡散反射光スペクトル

第3図



試料番号8の拡散反射光スペクトル

第4図

